



R.W.

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 263 646 B1

10 DE 37 83 302 T 2

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**G 21 C 17/022**  
G 21 C 19/307  
C 23 F 11/18

21 Deutsches Aktenzeichen: 37 83 302.2  
86 Europäisches Aktenzeichen: 87 308 739.9  
86 Europäischer Anmeldetag: 2. 10. 87  
87 Erstveröffentlichung durch das EPA: 13. 4. 88  
87 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 30. 12. 92  
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15. 4. 93

DE 37 83 302 T 2

30 Unionspriorität: 32 33 31  
03.10.86 JP 234641/86

73 Patentinhaber:  
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Groening,  
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, SE

72 Erfinder:  
Nagase, Makoto, Hitachi-shi Ibaraki 316, JP;  
Karasawa, Hidetoshi; Asakura, Yamato; Sakagami,  
Masaharu, Katsuta-shi Ibaraki 312, JP; Uchida,  
Shunsuke; Ohsumi, Katsumi; Sawa, Toshio,  
Hitachi-shi Ibaraki 316, JP

54 Verhinderung des Freisetzens von radioaktiven Substanzen in das Kühlwasser eines Atomkraftwerkes.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 37 83 302 T 2

Europäische Patentanmeldung 87 308 739.9 (0 263 646)

Hitachi, Ltd.

DET-31966

Die vorliegende Erfindung betrifft das Verhindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Kernkraftwerks, wie eines Siedewasserreaktors (BWR = Boiling Water Reactor) oder eines modernen Konverters. Sie bezieht  
05 sich auf ein Verfahren zum Verhindern des Abgebens, eine Vorrichtung zum Verhindern des Abgebens und eine Anlage mit einer solchen Vorrichtung.

Ein Verfahren zum Verhindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Siedewasserreaktors wurde in  
10 der japanischen Patentoffentlegung Nr. 79194/1986 offenbart. Gemäß dieser Offenbarung wird dann, wenn ein Siedewasserreaktor betrieben wird, das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis im Siedewasserreaktor so eingestellt, daß es zwischen 2 und 8 liegt. Damit wurden jedoch keine zufriedenstellenden Wirkungen erzielt.

Dieses Verfahren basiert auf der Beobachtung aus Modellanalysen, daß die minimale Oberflächendosierung im Primärsystem  
20 der Anlage nach etwa 3000 Stunden ab dem Beginn des Betriebs des Siedewasserreaktors erhalten wird. Daher schlägt das Verfahren vor, daß die Einstellung des molaren Fe/Ni-Konzentrationsverhältnisses immer nach etwa 3000 Stunden ab dem Beginn des Betriebs des Siedewasserreaktors ausgeführt werden sollte.  
25

Bei einem anderen bekannten Verfahren zum Verhindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Siedewasserreaktors wurde die Eisenkonzentration im Kühlwasser allmählich erhöht, wobei die Konzentration radioaktiven Kobalts ( $^{58}\text{Co}$ )-Ionen im Kühlwasser als Index verwendet wurde, da in das Speisewassersystem vom Kernreaktor eingebrachte Nickelionen radioaktive Kobalt( $^{58}\text{Co}$ )-Ionen werden.

Bei einem solchen Verfahren wurden jedoch Eisenverunreinigungen, z. B.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auf den Brennstoffabdeckflächen nicht berücksichtigt, genausowenig wie das Bedeckungsverhältnis, mit dem die Außenfläche des Brennstoffstabs (einschließlich der Brennstoffpellets darin oder die Außenfläche des Brennstoffabdeckrohrs) mit Eisenverunreinigungen bedeckt war. Dieses Bedeckungsverhältnis beeinflusst die Reaktion der Eisenverunreinigungen mit Nickel und Kobalt. Es ist zu beachten, daß dann, wenn die auf dem Abdeckrohr gebildete Korrosionssubstanz Eisen, Kobalt oder Nickel ist, die erzeugte radioaktive Substanz  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$  oder  $^{54}\text{Mn}$  ist.

Darüber hinaus ist es während des Anfangsstadiums des Betriebszyklus bei Arbeitsbetrieb der Anlage oder dann, wenn die Nickelionenkonzentration deutlich gefallen ist, der Index, d. h. die Einstellung des molaren Fe/Ni-Konzentrationsverhältnisses nicht wirksam, um die  $^{58}\text{Co}$ - und  $^{60}\text{Co}$ -Ionenkonzentration im Kühlwasser zu verringern. Auch wenn versucht wird, das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis zu erhöhen, kann eine übermäßige Menge an Eisenverunreinigungen eingeführt werden, und dann verursachen die bei der Reaktion von  $^{54}\text{Fe}(\text{n},\text{p})$  erzeugten  $^{54}\text{Mn}$ -Ionen häufig ein Ansteigen der Oberflächendosis im Primärsystem.

Wenn das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis an der Brennstoffabdeckfläche ansteigt, steigt die Aktivität von  $^{54}\text{Mn}$ .

Verunreinigung oder  $^{60}\text{Co}$ -Verunreinigung qualitativ an, und die Aktivität von  $^{60}\text{Co}$ - oder  $^{58}\text{Co}$ -Ionen nimmt qualitativ ab.

Die vorliegende Erfindung versucht, ein Verfahren zum Ver-  
05 hindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Kernkraftwerks anzugeben, bei dem die Eisenkonzentration im Kühlwasser eingestellt werden kann, so daß die Menge sedimentierender verunreinigungsähnlicher (unlöslicher) radioaktiver Substanzen so klein wie möglich ist.

10

Bei der vorliegenden Erfindung ist das Wort "Verunreinigung" für eine teilchenförmige Substanz definiert, die nicht durch ein vielporiges Filter mit  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ -Poren hindurchtritt. Das Wort "Ion" ist für eine Substanz definiert, die durch das  
15 vielporige Filter mit den  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ -Poren hindurchtritt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird dann angewendet, wenn eine unbenutzte neue Brennstoffabdeckung, die zum ersten Mal in den Kernreaktor eingeführt wird und an deren Brennstoff-  
20 abdeckungsoberflächen kein Material anhaftet, in den Kernreaktor eingeführt wird. Wenn z. B. Eisen (vorzugsweise von einer Eisenionenquelle) nuklear aufgeheizt wird, wird es in das Kühlwasser der Anlage injiziert, um eine Eisenoxidschicht auf den Brennstoffabdeckflächen auszubilden. Wenn  
25 die Eisenoxidschicht auf den Brennstoffabdeckflächen mit einem Bedeckungsgrad von 100 % ausgebildet ist, wird die Menge injizierten Eisens so abgesenkt, daß das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis im Kühlwasser im Bereich zwischen etwa 2 und 10 liegt.

30

Eisenionen oder Eisenverunreinigungen werden während des Vorbetriebs injiziert, um auf der Brennstoffabdeckfläche eine Eisenoxidschicht mit einem Bedeckungsgrad von 100 % auszubilden. Die Eisenkonzentration im Kühlwasser kann dann  
35 dadurch eingestellt werden, daß die Flußrate des Kühlwassers

durch eine Kondenswasser-Bypassleitung kontrolliert wird oder daß ein Eisenelektrolysierstrom kontrolliert wird.

Das Überwachen der Mengen an Eisen, Nickel und Kobalt im  
05 Kühlwasser z. B. eines Siedewasserreaktors ermöglicht es,  
die Mengen an Korrosionsprodukten zu erfahren, wie Eisenver-  
unreinigungen, Nickelionen und Kobaltionen, die in den Kern-  
reaktor innerhalb derjenigen Zeitspanne eingeführt werden,  
in der die Messung ausgeführt wird. Dies dient als Eingabe  
10 zum Berechnen der Menge an Material, die an den Brennstoff-  
abdeckflächen anhaftet.

Darüber hinaus besteht dann, wenn die Menge an Material, das  
an der Brennstoffoberfläche haftet, durch Berechnung abge-  
15 schätzt wird und diese Menge kontrolliert wird, eine wir-  
kungsvolle Reaktion der Eisenverunreinigung, die die Brenn-  
stoffabdeckfläche mit Nickel und Kobalt aufbaut. Dies er-  
laubt es, daß die Konzentrationen von  $^{58}\text{Co}$ - und  $^{60}\text{Co}$ -Ionen  
im Kühlwasser verringert werden können, und es beschränkt  
20 die Menge unerwünschter radioaktiver Verunreinigung wie  
 $^{54}\text{Mn}$ . Die Menge an Eisenverunreinigung, die an der Brenn-  
stoffabdeckfläche anhaftet, kann dadurch verringert werden,  
daß die Eisenkonzentration der Eisenverunreinigung im Kühl-  
wasser kontrolliert wird.

25

Auf diese Weise erlaubt es die vorliegende Erfindung, die  
Eisenkonzentration im Kühlwasser zu kontrollieren, um die  
Konzentrationen von  $^{58}\text{Co}$ - und  $^{60}\text{Co}$ -Ionen im Kühlwasser zu  
verringern. Auch kann die Oberflächendosis im Primärsystem  
30 verringert werden, wenn regelmäßige Überprüfungen vorzuneh-  
men sind, was die Oberflächendosis im Primärsystem verrin-  
gert, der ein Arbeiter ausgesetzt werden kann.

Darüber hinaus können gemäß der vorliegenden Erfindung die  
35 Konzentrationen von  $^{58}\text{Co}$ - und  $^{60}\text{Co}$ -Ionen im Kühlwasser ver-

ringert werden, ohne daß die Konzentration ausfällender radioaktiver Verunreinigungen, wie  $^{60}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $^{58}\text{CoFe}_2\text{O}_4$  oder  $^{54}\text{MnFe}_2\text{O}_4$  erhöht werden.

05 Die obige Diskussion der vorliegenden Erfindung betraf den Verfahrensgesichtspunkt der vorliegenden Erfindung. Gemäß einem anderen Gesichtspunkt der Erfindung wird eine Vorrichtung zum Verhindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Kernkraftwerks angegeben, mit:

- 10 - einer Einrichtung zum Ermitteln der Menge an Eisen und der Menge an Nickel im Kühlwasser der Anlage;
  - einer Einrichtung zum Ermitteln der Gesamtmenge an Eisen, das an Brennstoffabdeckflächen in der Anlage anhaftet, aufgrund der Menge an Eisen im Kühlwasser; und
- 15 - einer Einrichtung zum Injizieren von Eisen in das Kühlwasser, welche Eiseninjiziereinrichtung auf Grundlage der die Mengen an Eisen und Nickel im Kühlwasser und die Menge an Eisen, das an den Brennstoffabdeckflächen anhaftet, repräsentierenden Signale gesteuert wird.

20

Eine solche Vorrichtung kann dann in einem Kernkraftwerk angebracht werden.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nun im einzelnen  
25 beispielhaft unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, in denen:

Fig. 1 ein Diagramm ist, das das Speisewassersystem in einem Siedewasserreaktor gemäß einem Ausführungsbeispiel der vor-  
30 liegenden Erfindung zeigt;

Fig. 2 ein Diagramm ist, das schematisch eine Brennstoffabdeckfläche in vergrößertem Maßstab zeigt;

35 Fig. 3 ein Flußdiagramm ist, das die Einstellung von Eisen

im Kühlwasser veranschaulicht;

Fig. 4 ein Diagramm ist, das die erfindungsgemäße Einstellung von Eisen im Kühlwasser mit einem herkömmlichen Verfahren vergleicht;

Fig. 5 ein Diagramm ist, das quantitativ Effekte gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung veranschaulicht;

Fig. 6 ein Diagramm ist, das die Struktur eines Kernkraftwerks veranschaulicht, bei dem die vorliegende Erfindung verwendet wird; und

Fig. 7 ein Diagramm ist, das die Struktur eines anderen Kernkraftwerks veranschaulicht, bei dem die vorliegende Erfindung verwendet wird.

#### Ausführungsbeispiel 1

Ein erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf Fig. 1 beschrieben, das ein Speisewassersystem eines Siedewasserreaktors veranschaulicht. In diesem Reaktor wird Dampf, der von einer Dampfturbine 1 erzeugt wird, einem Kondensator 2 zugeführt. Das im Kondensator 2 kondensierte Wasser enthält große Menge an Korrosionsprodukten.

Jedoch werden die meisten Korrosionsprodukte, wie Eisen, Kobalt und Nickel, aus dem kondensierten Wasser entfernt, das durch eine Pumpe 3 umgepumpt wird, durch ein Vorfilter für kondensiertes Wasser 4 und eine Entsalzeinheit für kondensiertes Wasser läuft. Das gereinigte Wasser läuft durch eine Wasserversorgungspumpe 8, einen Niederdruckspeisewasser-Heizer 9, eine Druckverstärkungspumpe 10, einen Hochdruckspeisewasser-Heizer 11, und es wird zum Druckkessel 15 des

Kernreaktors geführt.

Die Korrosionsprodukte, die in den Druckkessel 15 des Reaktors eintreten, enthalten diejenigen, die von der Entsalz-  
05 einheit 5 für kondensiertes Wasser nicht entfernt wurden, wie auch Nickel und andere Substanzen, die hauptsächlich durch Korrosion des Hochdruckspeisewasser-Heizers 11 erzeugt werden. Die Menge an Korrosionsprodukten kann dadurch ermittelt werden, daß das Probenwasser unter Verwendung einer  
10 Konzentrationsmeßvorrichtung 13 zum Messen der Eisenkonzentration, der Nickelkonzentration und der Kobaltkonzentration gemessen wird, wobei das Probenwasser über eine Probenleitung 9 erhalten wird.

15 Nachdem ein Brennstoffstab in den Kernreaktor eingeführt ist, wird im Siedewasserreaktor ein Vorbetrieb ausgeführt. Durch nukleares Aufheizen wird Eisen in der Form von Eisenverunreinigungen oder Eisenionen in das Kühlwasser injiziert, um eine Eisenoxidschicht auf der Brennstoffabdeck-  
20 fläche auszubilden. Der gemessene Konzentrationswert wird auf eine Steuerung 14 gegeben, um die Menge an Substanz abzuschätzen, wie an Eisenverunreinigung, die an der Brennstoffabdeckfläche haftet; dann wird ein Ventil 7 so eingestellt, daß Eisen von einer Eiseninjizier Vorrichtung 6 mit  
25 optimaler Eisenkonzentration in das Kühlwasser injiziert wird.

Die Gründe zum Abschätzen und Einstellen der anhaftenden Menge an Materials Substanz auf der Brennstoffabdeckfläche  
30 wird in Verbindung mit Fig. 2 beschrieben. Diese Figur veranschaulicht schematisch eine Brennstoffabdeckfläche 16 mit vergrößertem Maßstab, und sie repräsentiert die Situation, gemäß der eine kleine Menge Eisen an der Brennstoffabdeckfläche 16 anhaftet. Das Eisen haftet an der Brennstoffab-  
35 deckfläche 16 in erster Linie in der Form von Eisenverunrei-



nigungsteilchen 17.

Wenn die Brennstoffabdeckfläche 16 nicht ausreichend mit Eisenverunreinigungsteilchen 17 bedeckt ist, wird eine 05 Schicht 18 aus  $\text{NiO}$  oder  $\text{CoO}$  auf der Brennstoffabdeckfläche 16 erzeugt. Eine derartige Schicht 18 aus  $\text{NiO}$  oder  $\text{CoO}$  ist der Hauptfaktor, der die Konzentration von  $^{58}\text{Co}$ - und  $^{60}\text{Co}$ -Ionen im Kühlwasser erhöht.

10 Daher verhindert ein Brennstoffabdeckrohr und ein Brennstoffstab, der mit Eisenverunreinigungsteilchen 17 mit einem Bedeckungsgrad von 100 % bedeckt ist, die Ausbildung einer solchen  $\text{NiO}$ -Schicht 18 oder einer  $\text{CoO}$ -Schicht 18. Wenn andererseits übermäßige Mengen an Eisenverunreinigungsteilchen 15 17 an der Brennstoffabdeckfläche 16 haften, steigt die Eisenverunreinigungskonzentration im Kühlwasser an, da die Eisenverunreinigungsteilchen 17 sich leicht abschälen können.

20 Die Eisenverunreinigungsteilchen 17 dienen dann als Träger, und das Ausfällen radioaktiver Verunreinigungen, wie  $^{60}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $^{58}\text{CoFe}_2\text{O}_4$  oder  $^{54}\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , führt zu einer Erhöhung der Oberflächendosis im Primärsystem eines Sockels unter dem Druckkessel 15 des Kernreaktors.

25

Daher sollte die Menge an Eisenverunreinigungsteilchen 17, die an der Brennstoffabdeckfläche 16 anhaften, wünschenswerterweise so klein wie möglich sein, jedoch sollte sie dafür ausreichen, die Oberfläche des Brennstoffabdeckrohrs oder 30 des Brennstoffstabes zu bedecken. Dies reicht auch dafür aus, mit Nickel oder Kobalt zu reagieren, um  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  oder  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zu bilden.

Die Menge an Eisen, die an der Brennstoffabdeckfläche 16 an- 35 haftet, kann dadurch eingestellt werden, daß die Menge an

Eisen eingestellt wird, die in das Speisewasser eingebracht wird, z. B. dadurch, daß die Eisenkonzentration im Kühlwasser eingeregelt wird. Das Regelverfahren wird nun in Verbindung mit Fig. 3 erläutert, die ein Flußdiagramm zeigt, das  
 05 die Regelung der Eisenkonzentration im Speisewasser veranschaulicht.

In Fig. 3 sind die Konzentrationen von Eisen, Nickel und Kobalt im Kühlwasser mit  $C_{Fe}$ ,  $C_{Ni}$  und  $C_{Co}$  bezeichnet, das Meß-  
 10 intervall ist mit  $t$  bezeichnet, die Fließrate des Kühlwassers ist mit  $F$  bezeichnet, und die Anfangsmengen an Eisen, Nickel und Kobalt, die an der Kraftstoffabdeckfläche anhaften, sind mit  $M_{Fe}$ ,  $M_{Ni}$  und  $M_{Co}$  bezeichnet.

15 Dann können die Mengen  $M_{Fe}'$ ,  $M_{Ni}'$  und  $M_{Co}'$  von Eisen, Nickel und Kobalt, die während des Meßintervalls auf der Brennstoffabdeckfläche zur Anhaftung kommen, wie folgt abgeschätzt werden:

$$M_{Fe}' = M_{Fe} + a C_{Fe} F t - \zeta_c M_{Fe} t$$

$$M_{Ni}' = M_{Ni} + b C_{Ni} F t - \zeta_i M_{Fe} t$$

$$M_{Co}' = M_{Co} + c C_{Ni} F t - \zeta_i M_{Co} t$$

wobei  $a$ ,  $b$  und  $c$  Korrekturkoeffizienten zum Abschätzen der Mengen sind, die während des Meßintervalls gemäß der Konzen-  
 25 tration des Speisewassers an der Brennstoffabdeckfläche zur Anhaftung kommen, und wobei  $a$  einen Wert zwischen 0,7 und 1,0 und  $b$  und  $c$  Werte zwischen 0,6 und 1,2 aufweisen, die sich abhängig von den Materialien ändern, die das Kernkraftwerk bilden. Symbole  $\zeta_c$  und  $\zeta_i$  entsprechen Ratenkoeffizien-  
 30 ten für Abnahmen aufgrund des Abschälens oder des Abgebens von Verunreinigungen oder Ionen von der Brennstoffabdeckfläche.

Ein Sollwert  $d$  (in g) für die Menge an Eisen, die an der  
 35 Brennstoffabdeckfläche anhaftet, ergibt sich aus der folgen-

den Gleichung:

$$d = 1 \times 10^{-4} e \times S \times 5.2 \times \frac{111.6}{159.6} = 3.6 \times 10^{-4} \times e \times S.$$

05 wobei die Eisenverunreinigungsschicht eine Dicke  $e$  (in  $\mu\text{m}$ ) von zwischen 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  aufweist, so daß die Brennstoffabdeckschicht ausreichend mit Eisen abgedeckt ist; die Flächengröße der gesamten Außenfläche des Brennstoffabdeckrohrs ist mit  $S$  (in  $\text{cm}^2$ ) bezeichnet; Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) weist eine  
10 Dichte von 5,2  $\text{g/cm}^3$  auf.

Wenn die Flächengröße der gesamten Außenfläche des Brennstoffabdeckrohrs  $S = 7 \times 10^7 \text{ cm}$  ist und die Dicke der Eisenverunreinigungsschicht  $e = 1,0 \mu\text{m}$  ist, dann beträgt hierbei  
15 die Menge an Eisen, das an der Brennstoffabdeckfläche beim Einstellungswert  $d$  anhaftet, etwa 25 kg. Wenn die Menge  $M_{\text{Fe}}$  an Eisen den wie oben beschriebenen Einstellungswert nicht erreicht, wird die Eisenkonzentration im Kühlwasser so eingestellt, daß sie zwischen etwa 0,3 bis 1 ppb liegt, so daß  
20 die Eisenkonzentrationsmenge  $M_{\text{Fe}}$  den Einstellungswert  $d$  so schnell wie möglich überschreitet.

Wenn jedoch die Eisenkonzentration im Kühlwasser so erhöht wird, daß sie 1 ppb übersteigt, kann sich eine Eisenverunreinigung an anderen Teilen als dem Brennstoffabdeckrohr  
25 aufbauen. Wenn die Beziehung  $M_{\text{Fe}} > d$  erfüllt ist, wird die Beziehung  $M_{\text{Fe}} > 2 (M_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}})$  dadurch beibehalten, daß die Eisenkonzentration im Kühlwasser geregelt wird, so daß keine übermäßige Menge an Eisen in den Kernreaktor eingebracht  
30 wird.

Die Eisenkonzentration im Kühlwasser kann mit einem Verfahren gemessen werden, bei dem es dem Kühlwasser ermöglicht wird, über ein vielporiges Filter zu fließen. Die Konzentra-  
35 tionen von Nickel und Kobalt im Kühlwasser können mit einem

Verfahren gemessen werden, das ein Ionenaustauscherharz verwendet, um Nickel und Kobalt einzufangen und niederzuschlagen, gefolgt von einer Analyse mit einem Atomabsorptionsverfahren. Alternativ können Nickel und Kobalt mit einem Verfahren gemessen werden, das ein Leitfähigkeitsmeßinstrument on-line verwendet. Bei chargenweiser Messung müssen die Meßergebnisse off-line in die Steuerung 40 eingegeben werden.

Fig. 4 zeigt die Änderung der Eisenkonzentration  $X_1$  im Kühlwasser mit dem Ablauf der Zeit bei Verwendung der vorliegenden Erfindung im Vergleich zur Ionenkonzentration  $X_3$ ,  $X_5$  beim Verwenden eines herkömmlichen Verfahrens.

Gemäß diesem herkömmlichen Verfahren wird die Konzentration im Kühlwasser allmählich erhöht, wobei die Konzentration des radioaktiven Kobalt( $^{58}\text{Co}$ )-Ions im Kühlwasser als Index verwendet wird. Nickelionen werden vom Speisewassersystem in den Kernreaktor eingebracht und werden zu radioaktiven ( $^{58}\text{Co}$ )-Ionen.

20

Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung besteht andererseits der Index aus der Menge an Eisen, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet, welche Menge aus der Eisenkonzentration im Kühlwasser und aus der Betriebszeit des Reaktors berechnet wird.

25

In Fig. 4 ist darüber hinaus als Index das Bedeckungsverhältnis (%)  $X_4$  angegeben, wie es sich aus der Menge ( $W$ ) des an der Brennstoffabdeckfläche anhaftenden Eisens und einem Sollwert ( $W_0$ ) für das an der Brennstoffabdeckfläche anhaftende Eisen gemäß der folgenden Gleichung ergibt:

30

Bedeckungsverhältnis (%) = (Menge an Eisen, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet/Sollwertmenge für an der Brennstoffabdeckfläche anhaftendes Eisen)  $\times 100$

35

Demgemäß wird gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung die Konzentration (C) von Eisenionen oder Eisenverunreinigungen im Kühlwasser gemessen, das Bedeckungsverhältnis (%) eines Eisenoxidfilms oder einer Eisenoxydschicht auf der Brennstoffabdeckfläche wird auf Grundlage des Wärmeflusses (Q) des Brennstoffstabes oder des Brennstoffabdeckrohrs, der latenten Wärme (L) für Verdampfung, der Betriebszeit (t) und einem Abscheideratekoeffizienten (k) gemäß den folgenden Gleichungen (i) und (ii) gefunden:

$$W = k \cdot Q \cdot C \cdot t / L \quad (i)$$

$$\text{Abdeckverhältnis (\%)} = (W/W_0) \times 100 \quad (ii)$$

Die Ausbildung der Eisenoxidschicht auf der Brennstoffabdeckfläche wird auf Grundlage des Bedeckungsverhältnisses von 100 % bestätigt, und die Oxidationsverarbeitung wird beendet.

Wenn das Bedeckungsverhältnis kleiner als 100 % ist, wird bei der vorliegenden Erfindung die Eisenkonzentration im Kühlwasser vorzugsweise so eingestellt, daß sie auf einer Maximalkonzentration konstant stehenbleibt, die bei den Betriebsbedingungen des Kernkraftwerks zulässig ist (entsprechend einer Zeitspanne A in Fig. 4).

Wünschenswerterweise wird das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis für das Kühlwasser so eingestellt, daß es etwa 2 wird, was erforderlich ist, um  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  zu bilden, was ab einem Zeitpunkt erfolgt, zu dem das Bedeckungsverhältnis den Wert 100 % erreicht hat.

Fig. 5 ist ein Diagramm, gemäß dem die Änderung der Konzentration von  $^{58}\text{Co}$ -Ionen im Kühlwasser mit dem Verlauf der Zeit analytisch ermittelt wurde, wenn die Eisenkonzentration im Kühlwasser gemäß den zwei Arten von Mustern eingestellt

wurde, wie sie in Fig. 4 dargestellt sind.

Gemäß dem herkömmlichen Verfahren Y2 liegt ein Überschwingen bei der Konzentration von  $^{58}\text{Co}$ -Ionen vor. Gemäß dem Ausführungsbeispiel Y1 der vorliegenden Erfindung besteht andererseits kein Überschwingen in der Konzentration von  $^{58}\text{Co}$ -Ionen. Demgemäß bauen sich daher nur kleinste Mengen radioaktiver Substanzen an den Innenflächen der Leitungen um den Reaktorkern auf.

10

Gemäß diesem Ausführungsbeispiel wird das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis im Kühlwasser so eingestellt, daß es zwischen 2 und 10 festliegt, nachdem die Eisenoxidschicht bei den Betriebsbedingungen des Kernkraftwerks ausgebildet wurde (entsprechend einer Zeitspanne B in Fig. 4). Dies, weil dann, wenn das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis größer als 2 ist, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaftenden Nickel- und Kobaltionen in der Form eines Verbindungsoxids mit einem Verhältnis von 1 zu 2 in bezug auf Eisen existieren können, d. h. in der Form von  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Wenn das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis kleiner als 2 ist, ist jedoch eine überschüssige Menge an Nickel- und Kobaltionen in bezug auf Eisen vorhanden, so daß die Nickel- und Kobaltionen dazu tendieren, als bloße Oxide zu existieren, d. h. als  $\text{NiO}$  oder  $\text{CoO}$ .

Wenn das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis Null ist, haften die Nickel- und Kobaltionen alle in der Form von  $\text{NiO}$  und  $\text{CoO}$  an der Brennstoffabdeckfläche an. Wenn das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis übermäßig hoch ist, haftet dagegen eine große Menge an Eisenverunreinigungen an der Brennstoffabdeckfläche an, nachdem der Kernreaktor für eine ausgedehnte Zeitspanne betrieben wurde, und das Abschälen

der auf der Brennstoffabdeckfläche ausgebildeten radioaktiven Verunreinigung ( $^{60}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $^{58}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) kann nicht länger vernachlässigt werden.

05 Dieselben Effekte werden selbst dann erzielt, wenn das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis so geregelt wird, daß es größer als 2 wird. In diesem Fall kommt jedoch eine übermäßige Menge an Eisen auf der Brennstoffabdeckfläche zur Anhaftung, so daß verunreinigungsähnliches (unlösliches) radioaktives Kobalt in erhöhter Menge gebildet wird.

Gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung sollte dann, wenn die Eisenoxidschicht auf der Brennstoffabdeckfläche mit einem Bedeckungsausmaß von 100 % ausgebildet ist, das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis vorzugsweise so eingestellt werden, daß es zwischen 4 und 6 liegt.

#### Ausführungsbeispiel 2

20 Fig. 6 veranschaulicht ein Regelsystem zur Verwendung, wenn die vorliegende Erfindung in der Praxis auf ein Kernkraftwerk angewendet wird. Die Anlage von Fig. 6 ist im allgemeinen ähnlich zu der von Fig. 1, und entsprechende Teile sind mit denselben Bezugszeichen angegeben. In Fig. 6 ist auch eine Bypassleitung 21 für kondensiertes Wasser, ein Steuerventil 22 für die Bypassfließrate und eine Auf/Zu-Ventilsteuerung 23 dargestellt. Die Bypassleitung 21 für kondensiertes Wasser ist zwischen der Pumpe 3 und der Entsalzungseinheit 5 für kondensiertes Wasser angeordnet und umgeht das Vorfilter 4 für kondensiertes Wasser. Das Steuerventil 22 für die Bypassfließrate ist in der Bypassleitung 21 für das kondensierte Wasser ausgebildet, und die Auf/Zu-Ventilsteuerung 23 ist an das Ventil 22 für die Bypassfließrate angeschlossen. In Fig. 6 sind auch ein Reaktor 20 und eine Rückkoppelungsleitung 19 dargestellt.

Auf ein Steuersignal von einer Vorrichtung 14 hin, die den Wert von an der Brennstoffabdeckfläche anhaftendem Eisen bestimmt, arbeitet die Auf/Zu-Ventilsteuerung 23 so, daß sie  
05 den Öffnungsgrad des Steuerventils 22 für die Bypassfließrate ändert, so daß sich die Fließrate des Kühlwassers durch die Bypassleitung 21 ändert.

Wenn die Fließrate des Kühlwassers durch die Bypassleitung  
10 21 für kondensiertes Wasser zunimmt, nimmt der Wirkungsgrad der Entfernung der Eisenverunreinigung durch das Vorfilter 4 für kondensiertes Wasser ab, und die Eisenkonzentration im Kühlwasser nimmt zu.

15 Wenn die Fließrate des Kühlwassers durch die Bypassleitung 21 für kondensiertes Wasser abnimmt, nimmt andererseits die Eisenkonzentration des Kühlwassers ab. Durch Regeln der Fließrate des Kühlwassers durch die Bypassleitung 21 für das kondensierte Wasser kann daher die Ionenkonzentration im  
20 Kühlwasser gemäß dem optimalen Muster eingestellt werden, das in Fig. 4 dargestellt ist.

### Ausführungsbeispiel 3

25 Fig. 7 veranschaulicht ein anderes Steuerungssystem zur Verwendung, wenn die vorliegende Erfindung auf ein Kernkraftwerk in der Praxis angewendet wird. Die Anlage gemäß Fig. 7 ist im allgemeinen derjenigen von Fig. 6 ähnlich, und entsprechende Teile sind mit denselben Bezugszeichen gekennzeichnet.  
30 In Fig. 7 sind auch eine Speisewasser-Bypassleitung 24, eine Eisenelektrolysierereinrichtung 25, eine Gleichspannungsquelle 26 für die Elektrolyse und eine Elektrolysestrom-Steuerung 27 eingezeichnet.

35 Die Speisewasser-Bypassleitung 24 ist zwischen der Entsal-



zungseinheit 5 für kondensiertes Wasser und dem Niederdruckspeisewasser-Heizer 9 ausgebildet. Die Eisenelektrolysier-  
vorrichtung 25 ist stromabwärts in bezug auf die Speisewasser-Bypassleitung 24 angebracht. Die Gleichspannungsquelle  
05 26 für die Elektrolyse ist mit der Eisenelektrolysevorrichtung 25 verbunden. Die Elektrolysestromsteuerung 27 ist an die Gleichspannungsquelle 26 angeschlossen.

Auf ein Steuersignal von der Vorrichtung 14 hin, das den  
10 Wert der Konzentration von Eisen, das an der Brennstoffabdeckungsfläche anhaftet, ermittelt, arbeitet die Elektrolysestromsteuerung 27 so, daß sie den Elektrolysestrom der Eisenelektrolysiervorrichtung 25 ändert. Die Menge an Eisen-  
ionen, die in der Eisenelektrolysevorrichtung 25 gebildet  
15 wird, nimmt mit zunehmendem Elektrolysestrom zu, so daß die Eisenkonzentration im Kühlwasser zunimmt.

Die Menge an Eisenionen nimmt mit abnehmendem Elektrolysestrom ab, so daß die Eisenkonzentration im Kühlwasser ver-  
20 ringert werden kann. Durch Einstellen des Eisenelektrolysestromes läßt sich dadurch die Eisenkonzentration im Kühlwasser abhängig von dem in Fig. 4 dargestellten optimalen Muster einstellen.

## 25 Modifizierte Ausführungsbeispiele

Bei den oben diskutierten Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung wurde die Gesamtmenge an Eisen, die erforderlich ist, um die gesamte Brennstoffabdeckfläche mit  
30 Eisenverunreinigungen zu bedecken, als Index zum Regeln der Eisenkonzentration im Kühlwasser verwendet. Es ist jedoch möglich, einen anderen Index zu verwenden, der die Adhäsion von Eisenverunreinigungen repräsentiert, die an der Kraftstoffabdeckfläche ausgebildet sind. Z. B. ist es zulässig,  
35 die Gesamtmenge der Eisenverunreinigungen zu verwenden, die

an der Brennstoffabdeckfläche anhaften, welcher Wert aufgrund von Erfahrungswerten beim Betreiben der Kernkraftanlage erhalten wird.

05 Dieselben Wirkungen können auch dann erhalten werden, wenn die Adhäsion von Eisenverunreinigungen visuell durch ein Periskop beobachtet wird oder wenn Signale von einem Sensor, der eine physikalische Größe mißt, die die Menge an Eisenverunreinigungen, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaften, dazu verwendet wird, zu bestimmen, ob die Menge an an  
10 der Brennstoffabdeckfläche anhaftenden Eisenverunreinigungen einen vorgegebenen oder voreingestellten Wert im Flußdiagramm von Fig. 3 erreicht hat oder nicht. Im allgemeinen ist es jedoch schwierig, und es entbehrt der Praxisgereichtheit,  
15 in den Kernreaktor Vorrichtungen zum Ausführen der Beobachtung und der Messung einzubringen.

20

25

30

35

### Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zum Verhindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Kernkraftwerks, bei dem, nachdem ein neuer Brennstoffstab in einen Kernreaktor der Anlage geladen wurde, Eisen in das Kühlwasser der Anlage injiziert wird, um eine Eisenoxidschicht auf den Brennstoff-  
10 abdeckflächen auszubilden; wobei, nachdem die Eisenoxidschicht einen Bedeckungsgrad von 100 % aufweist, die Eiseninjektionsrate so eingestellt wird, daß das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis im Kühlwasser im Bereich von näherungsweise 2 bis 10 liegt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Eisenoxidschicht durch die Injektion von Eisenionen gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Eisenoxidschicht  
20 durch die Injektion von Eisenverunreinigungen gebildet wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß, bevor die Eisenoxidschicht die gesamte Brennstoffabdeckfläche mit einem Bedeckungsgrad von  
25 100 % abdeckt, die Eisenkonzentration im Kühlwasser auf einen konstanten Wert eingestellt wird, der der Maximalkonzentration entspricht, die unter den Betriebsbedingungen des Kernkraftwerks zulässig ist.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis so eingestellt wird, daß es ungefähr 2 ist, unmittelbar nachdem die Eisenoxidschicht die gesamte Brennstoffabdeckfläche mit einem Bedeckungsgrad von 100 % abdeckt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem:

- die Konzentration von Eisen im Kühlwasser gemessen wird;
- das Bedeckungsverhältnis (%) der Eisenoxidschicht auf den Brennstoffabdeckflächen durch die folgenden Gleichungen (i) und (ii) ermittelt wird, wobei K ein Abscheidungskoeffizient, Q der Wärmefluß eines Brennstoffstabs, C die Eisenkonzentration, t die Betriebszeit, L die latente Wärme beim Verdampfen, W die Menge von Eisen, das an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet, und  $W_0$  ein Sollwert für an der Brennstoffabdeckfläche anhaftendes Eisen ist:

$$W = k \cdot Q \cdot C \cdot t / L \quad (i)$$

$$\text{Abdeckverhältnis (\%)} = (W/W_0) \times 100 \quad (ii),$$

- und die Ausbildung der Eisenoxidschicht auf der Brennstoffabdeckfläche auf Grundlage des Bedeckungsverhältnisses bestätigt wird und die Oxidationsverarbeitung beendet wird, wenn der Bedeckungsgrad der Eisenoxidschicht 100 % erreicht.

7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das molare Fe/Ni-Konzentrationsverhältnis im Bereich zwischen etwa 4 und 6 eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Eisenkonzentration im Kühlwasser dadurch eingestellt wird, daß die Fließrate des Kühlwassers durch eine Kühlwasser-Bypassleitung eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Eisenkonzentration im Kühlwasser dadurch eingestellt wird, daß ein Eisenelektrolysierstrom eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Gesamtmenge an Eisen, das an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet, aus dem vorangegangenen Betrieb des Kernkraftwerks bestimmt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem eine visuelle Beobachtung des Anhaftens von Eisen verwendet wird, um die Menge an Eisen zu bestimmen, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem ein Signal von einem Sensor, der eine physikalische Größe mißt, die die Menge an Eisen wiedergibt, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet, dazu verwendet wird, die Menge an Eisen zu bestimmen, die an der Brennstoffabdeckfläche anhaftet.

13. Gerät zum Verhindern des Abgebens radioaktiver Substanzen in das Kühlwasser eines Kernkraftwerks, mit:

- 15 - einer Einrichtung (13) zum Ermitteln der Menge an Eisen und der Menge an Nickel im Kühlwasser der Anlage;
- einer Einrichtung (14) zum Ermitteln der Gesamtmenge an Eisen, das an Brennstoffabdeckflächen in der Anlage anhaftet, aufgrund der Menge an Eisen im Kühlwasser; und
- 20 - einer Einrichtung (6, 7) zum Injizieren von Eisen in das Kühlwasser, welche Eiseninjiziereinrichtung auf Grundlage der die Mengen an Eisen und Nickel im Kühlwasser und die Menge an Eisen, das an den Brennstoffabdeckflächen anhaftet, repräsentierenden Signale gesteuert wird.

25

14. Gerät nach Anspruch 13, bei dem die Ermittlungseinrichtung (13) stromabwärts in bezug auf die Injiziereinrichtung (6, 7) im Fließweg des Kühlwassers im Reaktor liegt.

30 15. Verwendung einer Vorrichtung gemäß Anspruch 13 oder Anspruch 14 in einem Kernkraftwerk, welches Kernkraftwerk folgendes aufweist:

- einen Kernreaktor, eine Dampfturbine (1), einen Kondensator (2), eine Reinigungseinheit (4, 5) für kondensiertes
- 35 Wasser, einen Speisewasserheizer (9, 10) und ein Rezirkula-

tionssystem (19);

- wobei die Ermittlungseinrichtung (13) stromabwärts in bezug auf den Speisewasserheizer (9, 11) liegt und die Injiziereinrichtung (6, 7) stromabwärts in bezug auf die Wasser-  
05 reinigungseinheit (4, 5) liegt.

16. Verwendung nach Anspruch 15, bei der die Reinigungseinheit für kondensiertes Wasser ein Vorfilter (4) für kondensiertes Wasser und eine Entsalzungseinheit (5) für kondensiertes Wasser aufweist, eine Pumpe (3) zwischen dem Kondensator (2) und dem Vorfilter (4) liegt, und eine Kondenswasser-Bypassleitung (21) zwischen der Pumpe (3) und der Entsalzungseinheit (5) für das kondensierte Wasser vorhanden ist, die das Vorfilter (4) für das kondensierte Wasser um-  
15 geht, wobei ein Steuerventil (22) für die Bypassfließrate in der Kondenswasser-Bypassleitung (21) vorhanden ist, und eine Auf/Zu-Ventilsteuerung (23) an das Ventil (22) für die Bypassfließrate angeschlossen ist;

- wobei die Steuerung (23) so ausgebildet ist, daß sie von  
20 der Ermittlungseinrichtung (14) gesteuert wird, um den Öffnungsgrad des Ventils (22) und damit die Fließrate des Kühlwassers durch die Bypassleitung (21) einzustellen.

17. Verwendung nach Anspruch 15, mit einer Speisewasser-Bypassleitung (24) zwischen der Reinigungseinheit (24) für das kondensierte Wasser und dem Speisewasserheizer (9) und einer Eisenelektrolysiervorrichtung (25) stromabwärts in bezug auf die Speisewasser-Bypassleitung (24), einer Elektrolyse-Spannungsquelle (26), die an die Eisenelektrolysiervorrichtung (25) angeschlossen ist, und einer Elektrolysierstromsteuerung (27), die mit der Spannungsquelle (26) verbunden ist, wodurch die Elektrolysierstromsteuerung (27) auf ein Steuersignal von der Ermittlungseinrichtung (14) so eingestellt wird, daß sie so arbeitet, daß sie den Elektroly-  
30 sierstrom der Eisenelektrolysiervorrichtung (25) einstellt.  
35

FIG. 1

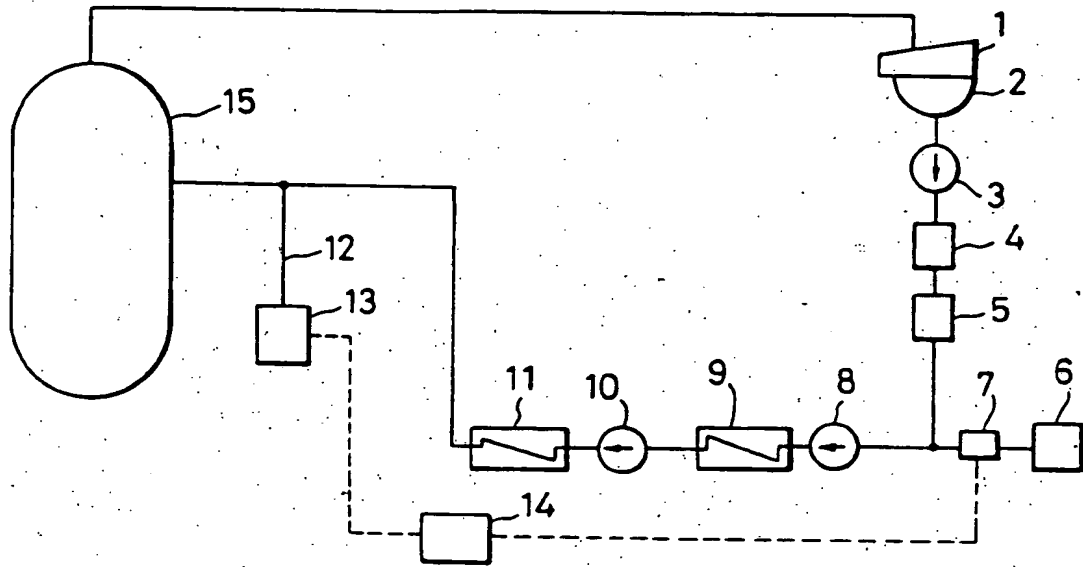


FIG. 2

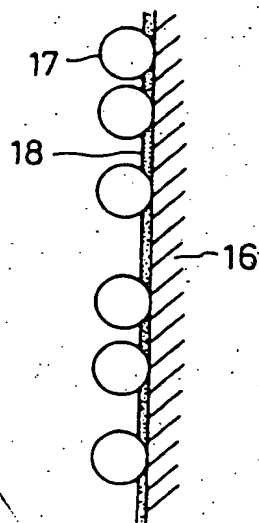
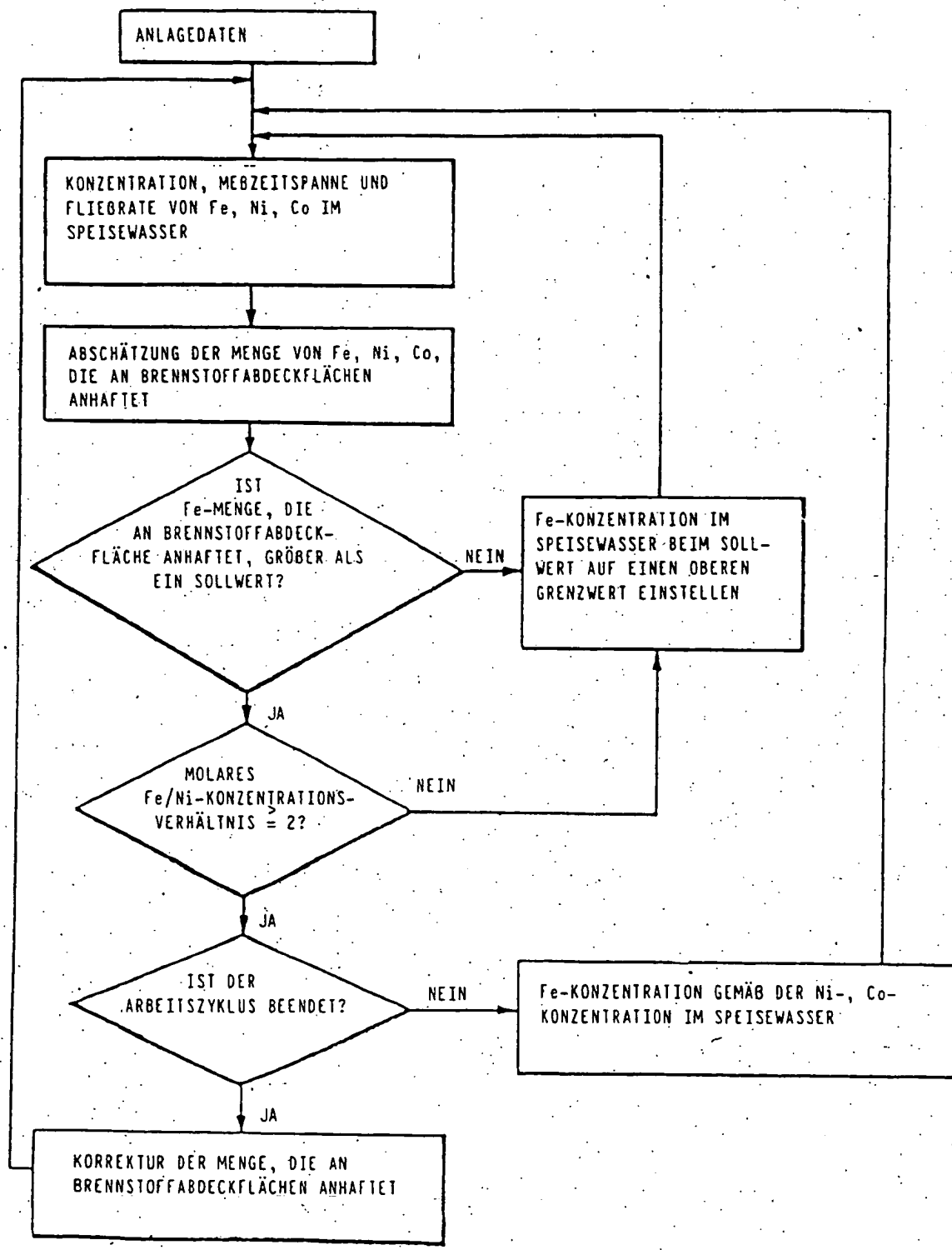


FIG. 3





3/4

FIG. 4

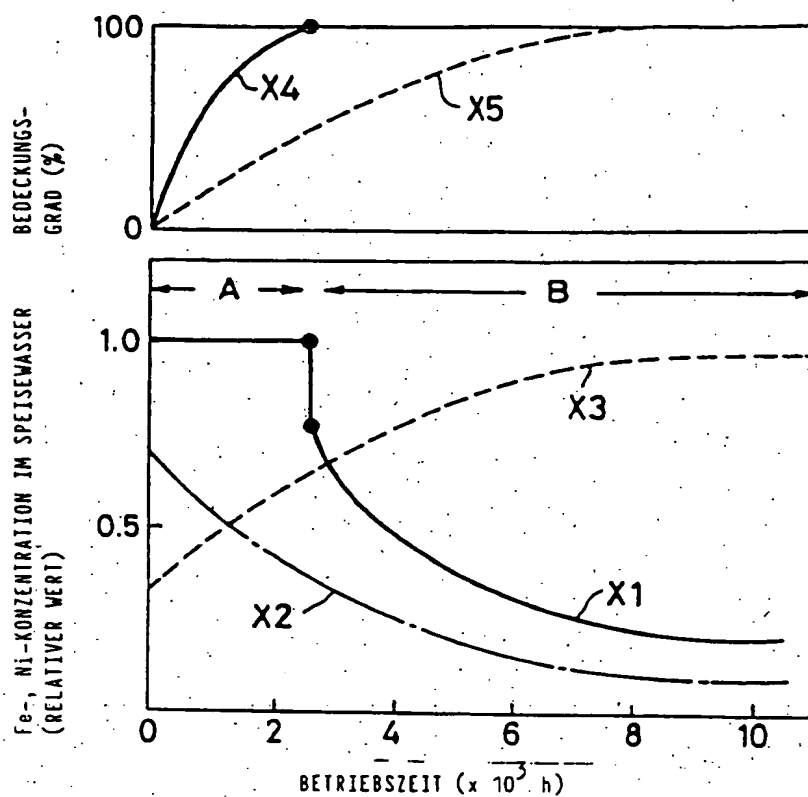


FIG. 5

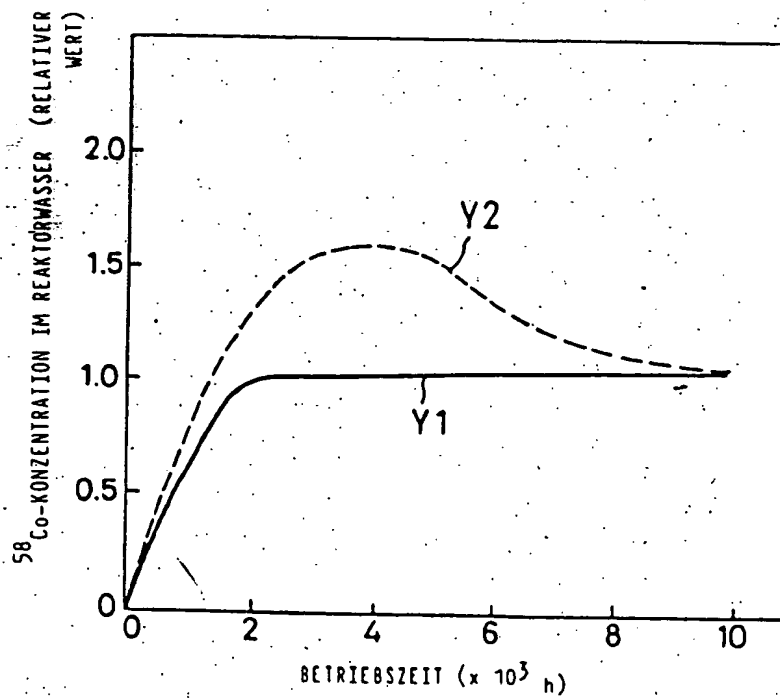


FIG. 6

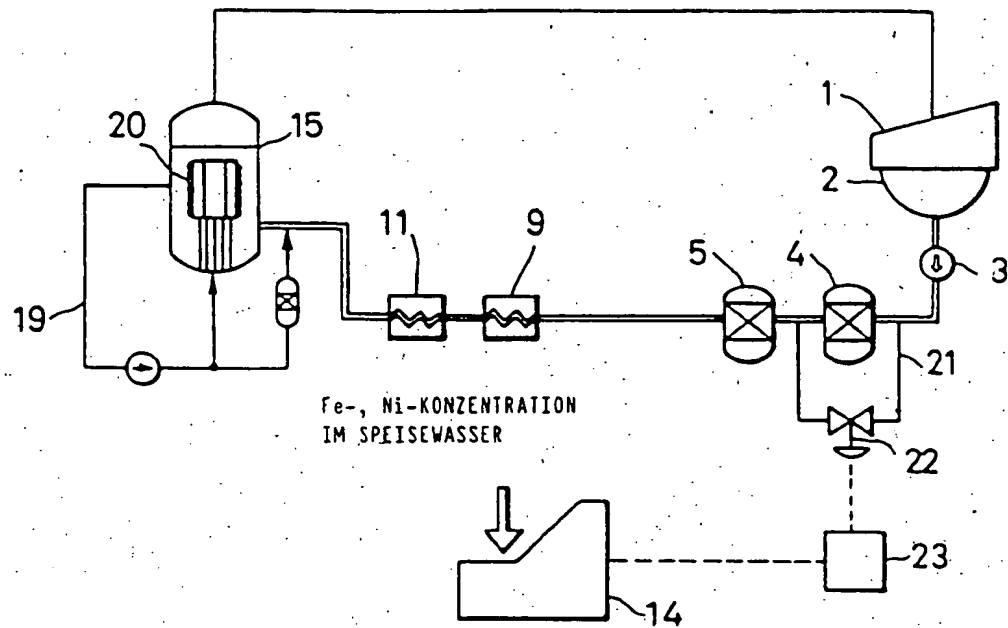


FIG. 7

